

Алкадиены

© Грищенко Т.Н., 2010

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010

Ненасыщенные углеводороды с двумя двойными связями



**Свойства диенов зависят от взаимного
расположения двойных связей!**

Типы алкадиенов

- 1. Кумулированные диены (аллены):



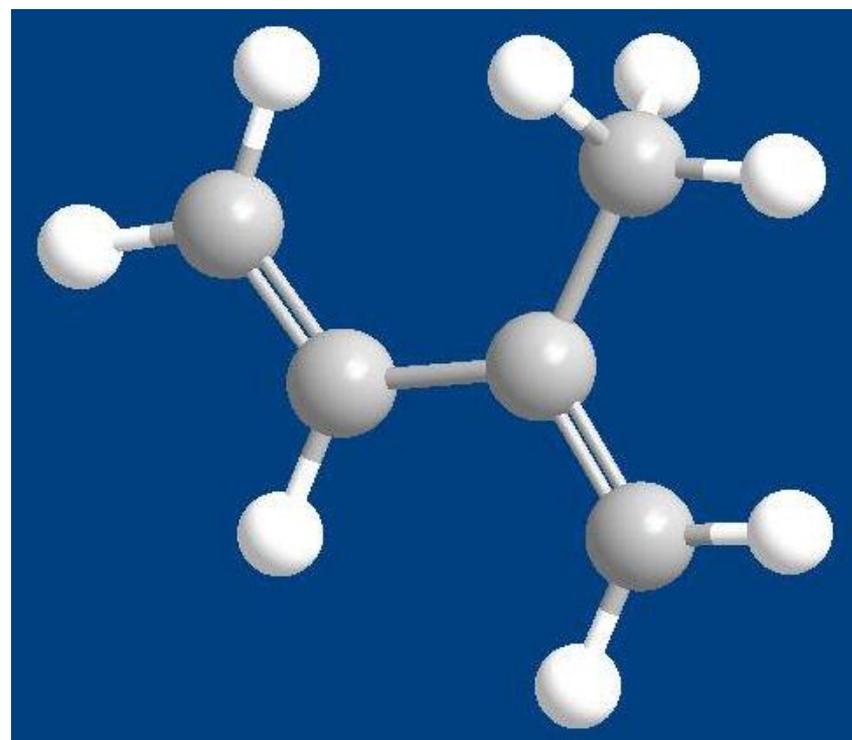
- 2. Сопряженные диены:



- 3. Изолированные диены:



$$n = 1, n > 1$$



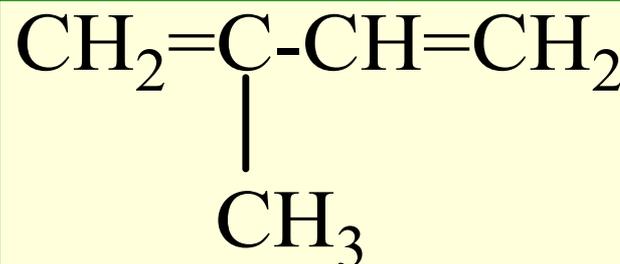
Тип диена?

Источник: <http://images.yandex.ru>.

Сопряженные диены



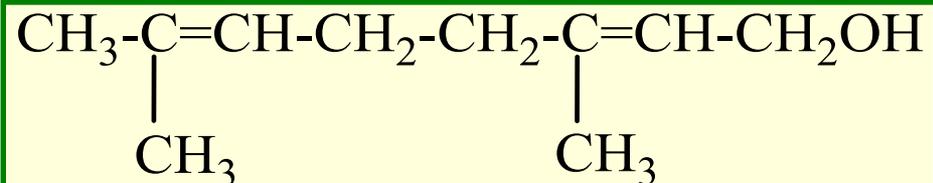
Бутадиен-1,3



Изопрен

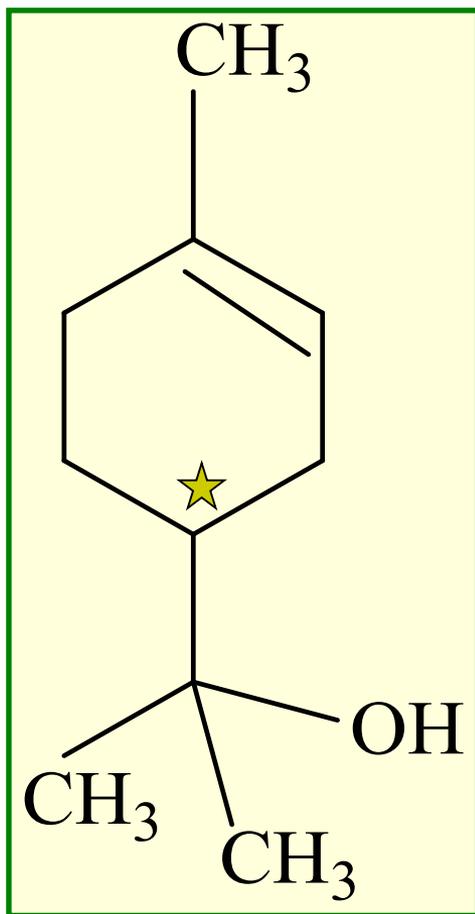
- **Терпены** – широко распространенные в природе ненасыщенные углеводороды, формально – продукты полимеризации изопрена формулы $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где $n=2$ или $n>2$.
- **Политерпены** – натуральный каучук и гуттаперча.
- Производные терпенов – **терпеноиды** (изопреноиды).

Чем пахнет роза?



Гераниол – компонент эфирного масла розы. Относится к производным монотерпенов, в его углеродном скелете два изопреновых остатка. Изопреноиды содержатся в эфирных маслах хмеля, герани, хвои и др.

Циклические изопреноиды



□ **Терпинеол – хиральное соединение:**

(±) - терпинеол

содержится в эфирном масле герани и сирени,

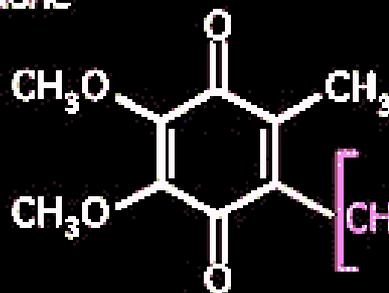
(+) - терпинеол содержится в скипидаре,

(–) – терпинеол – в камфоре.

Коэнзим Q₁₀

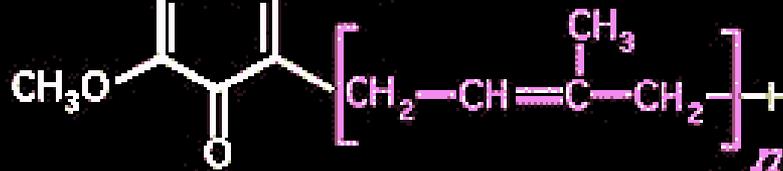
863

Quinone



Chaîne polyisoprénique

$n = 10$



Coenzyme Q₁₀ = Ubiquinone₅₀

Выполняет роль переносчика электронов и протонов в окислительно-восстановительных процессах.

Источник: <http://images.yandex.ru>.

Особенности сопряженных диенов

- 1. Более устойчивы по сравнению с алкенами.
- 2. Более реакционноспособны, чем алкены.
- 3. Вступают в реакции 1,4-присоединения.

Устойчивость ненасыщенных соединений можно определить по теплотам гидрирования (ΔH гидр.)

Формула	ΔH гидр., кДж/моль
R-CH=CH ₂	125,6
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂	254,6
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	253,3
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	239,1
CH ₂ =CH-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	226,5

Выводы?

Выигрыш в энергии у сопряженных диенов – E сопряжения (δE_{π}).

- Выигрыш в энергии (увеличение устойчивости) для бутадиена-1,3 составляет:

$$\delta E_{\pi} = 125,6 \times 2 - 239,1 = 12,1 \text{ кДж/моль}$$

- Для пентадиена-1,3:

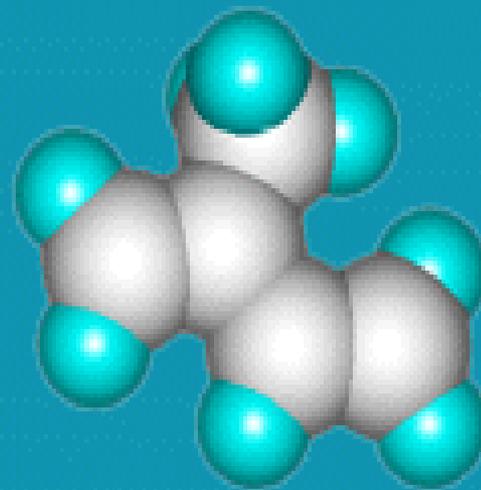
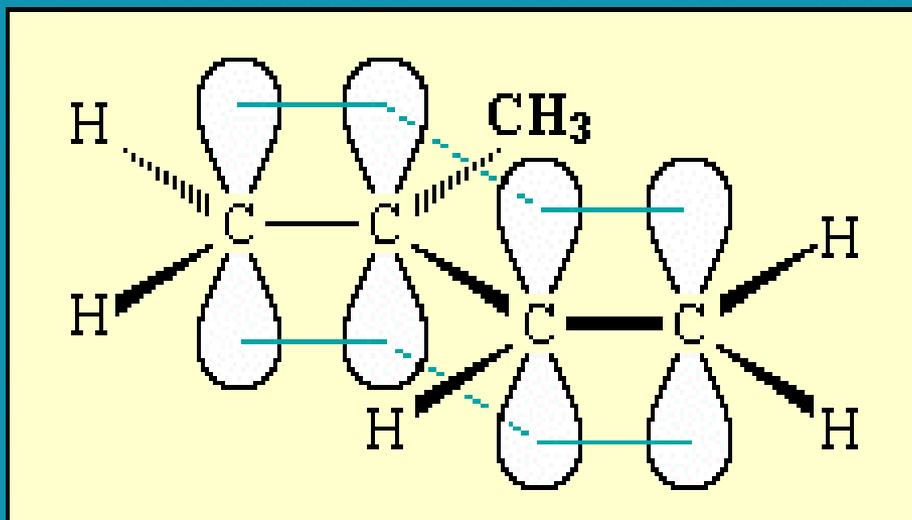
$$\delta E_{\pi} = 125,6 \times 2 - 226,5 = 14,7 \text{ кДж/моль}$$

Изменение длины связей и порядков связей



Связь	Длина, нм	Порядок связи
C-C	0,154	1
C=C	0,134	2
C ₁ C ₂	0,135	1,894
C ₂ C ₃	0,148	1,447

Изопрен

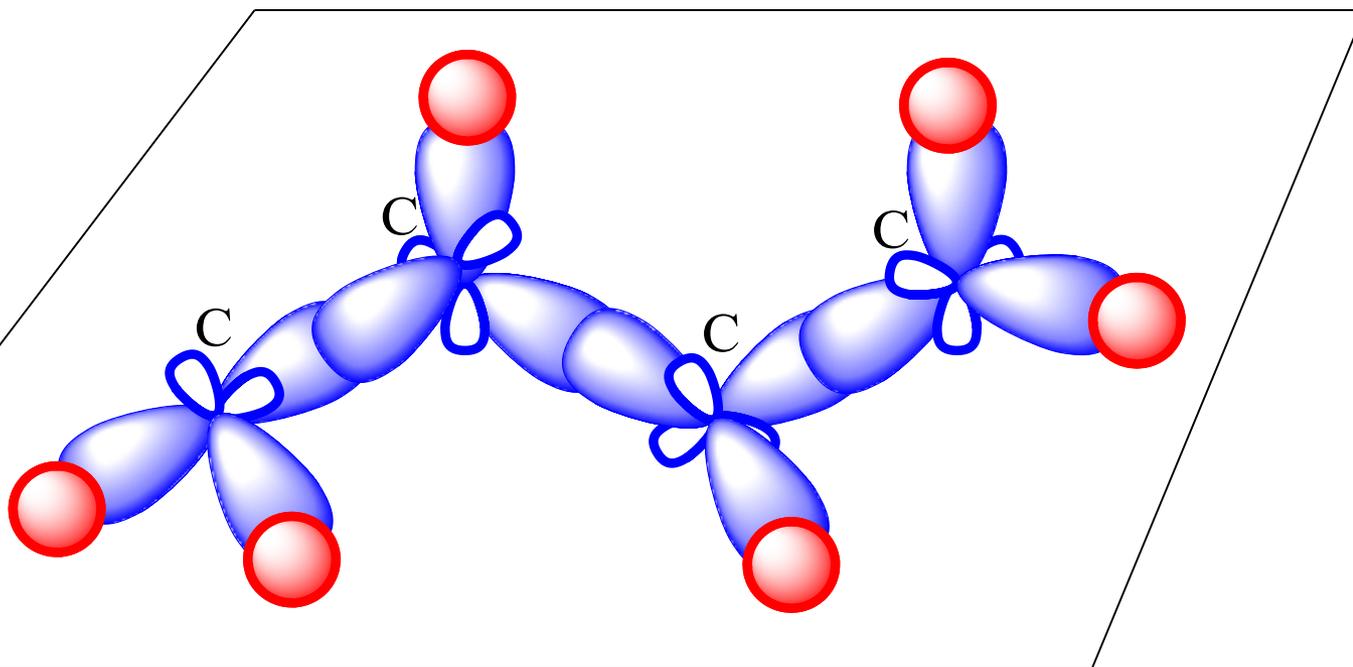


2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

Электронное строение сопряженных диенов



Плоскость σ -связей:



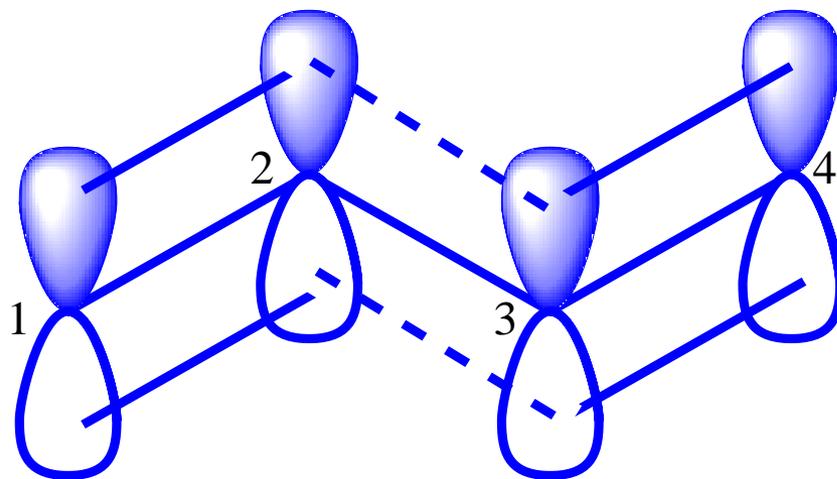
Электронное строение сопряженных диенов



Факторы укорочения
связи C_2C_3 :

- 1) Гибридизация атома С;
 σ
- 2) Возникновение
делокализованной π -
связи.

π -СВЯЗИ:



Делокализация связей

- **Делокализованные связи** – это связи, принадлежащие не двум конкретным, а большему числу атомов.

Где же возникает делокализация?

Делокализация типична для соединений с системой чередующихся простых и кратных связей!

Для описания делокализованных связей используют метод МО

□ **МО → ЛКАО.**

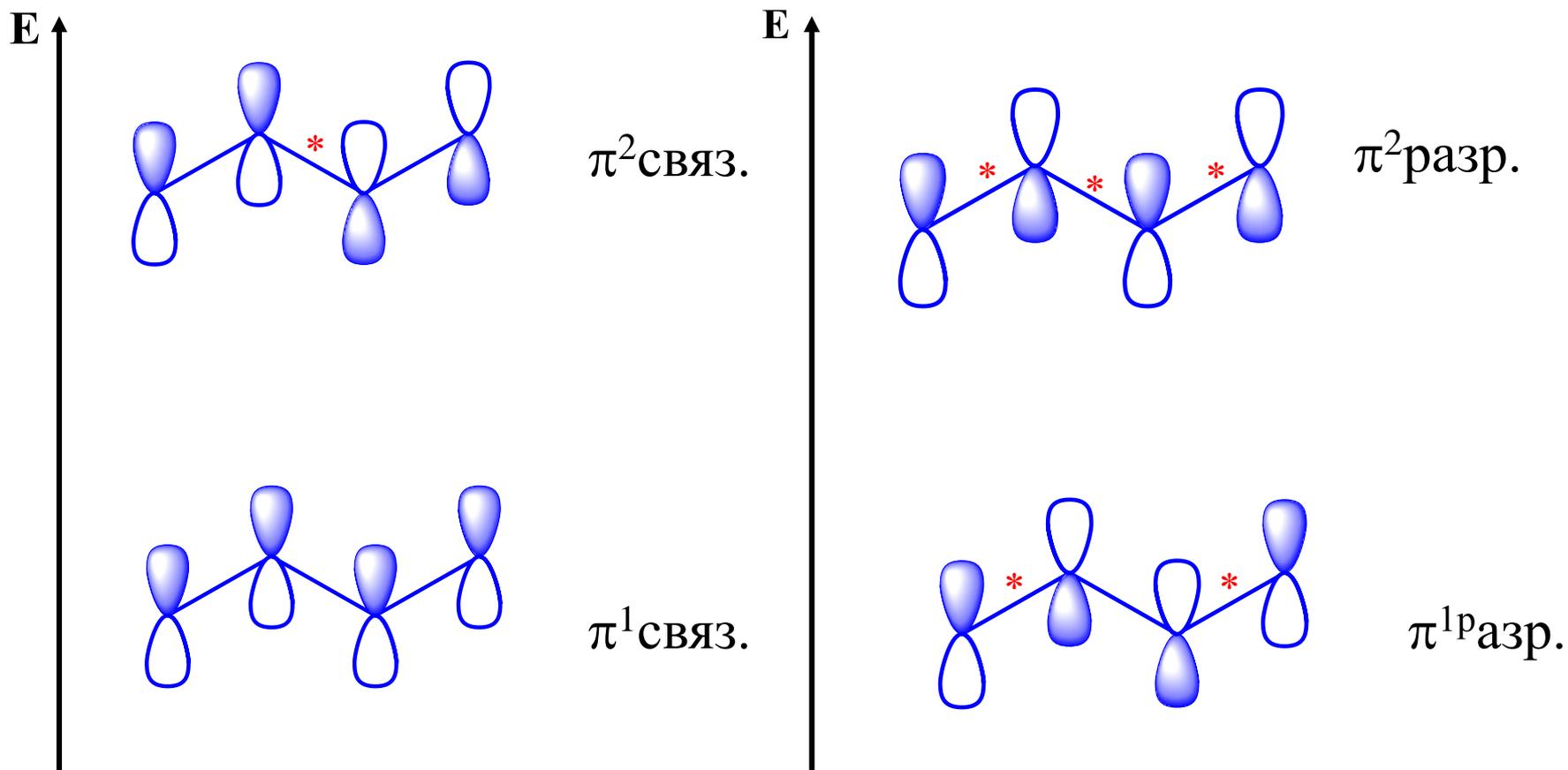
4 АО Р-орбитали → 4 МО π -орбитали:

2 π связывающие МО-орбитали

2 π разрыхляющие МО-орбитали

□ **σ -Связи в молекуле бутадиена-1,3 являются обычными локализованными связями.**

Описание делокализованных π -связей методом МО



Каждая молекулярная орбиталь является 4-центрковой.

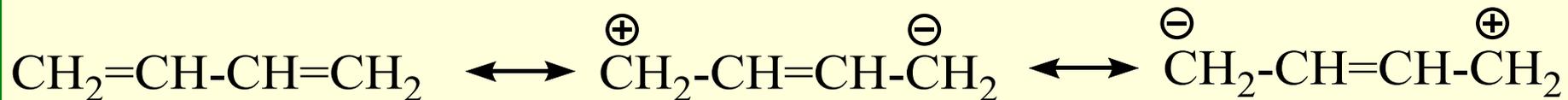
Сопряжение !!!

- **Сопряженные системы** – молекулы или системы с чередующимися простыми и кратными связями.
- **Сопряжение** – делокализация π -электронов в системах с чередующимися простыми и кратными связями.
- Пример **π, π -сопряжения**.

Следствия сопряжения.

- 1. Увеличение устойчивости соединения.
Выигрыш в энергии за счет сопряжения называется :
Энергией делокализации,
Энергией сопряжения,
Энергией резонанса.
- 2. Изменения длин и порядков связей.
- 3. В химических реакциях сопряженная система ведет себя как единое целое (реакции 1,4-присоединения).

Как же выглядит реальная молекула бутадиена-1,3?



Резонансные структуры



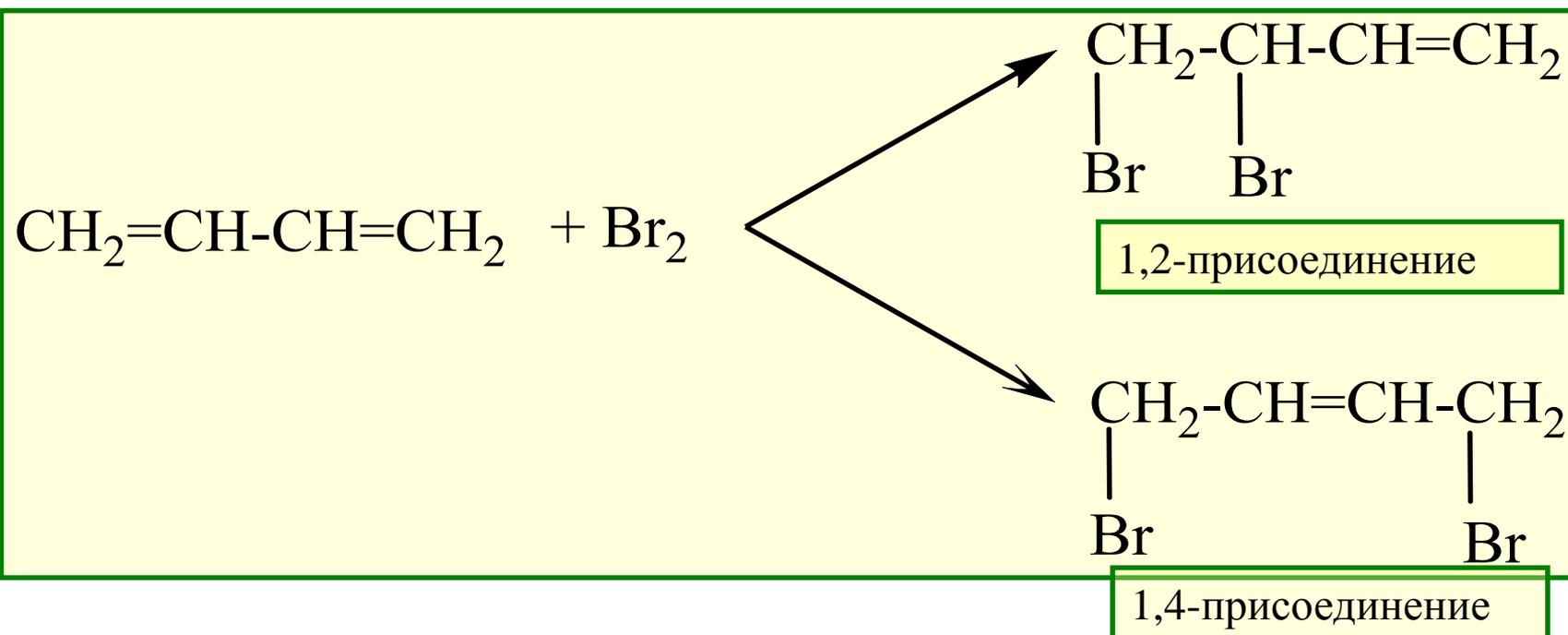
Резонансный гибрид

Молекула может быть представлена в виде нескольких структур, в которых расположение атомов одинаковое, а меняется только распределение электронов. **Структуры называются резонансными, а явление их существования – резонансом.** **Реальная молекула – гибрид резонансных структур, не может быть удовлетворительно представлена ни одной из них.**

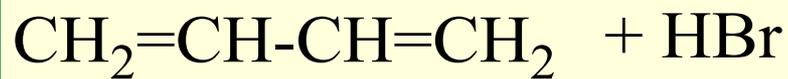
Химические свойства сопряженных диенов

- **Свойства** диенов в целом аналогичны свойствам алкенов: они вступают в реакции электрофильного присоединения, окисления, полимеризации.
- **Отличия:**
 - диены более реакционноспособны;
 - вступают в реакции 1,4-присоединения.

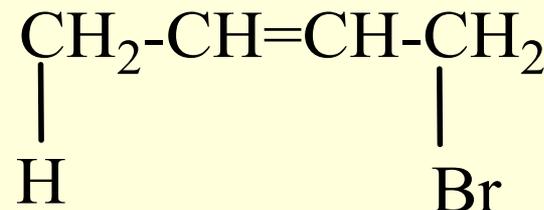
Присоединение галогенов



Присоединение галогеноводородов

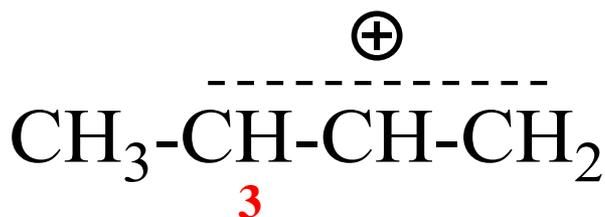


1,2-присоединение



1,4-присоединение

Механизм электрофильного присоединения на примере гидробромирования



аллил

Делокализованный
устойчивый катион
аллильного типа

Пояснение

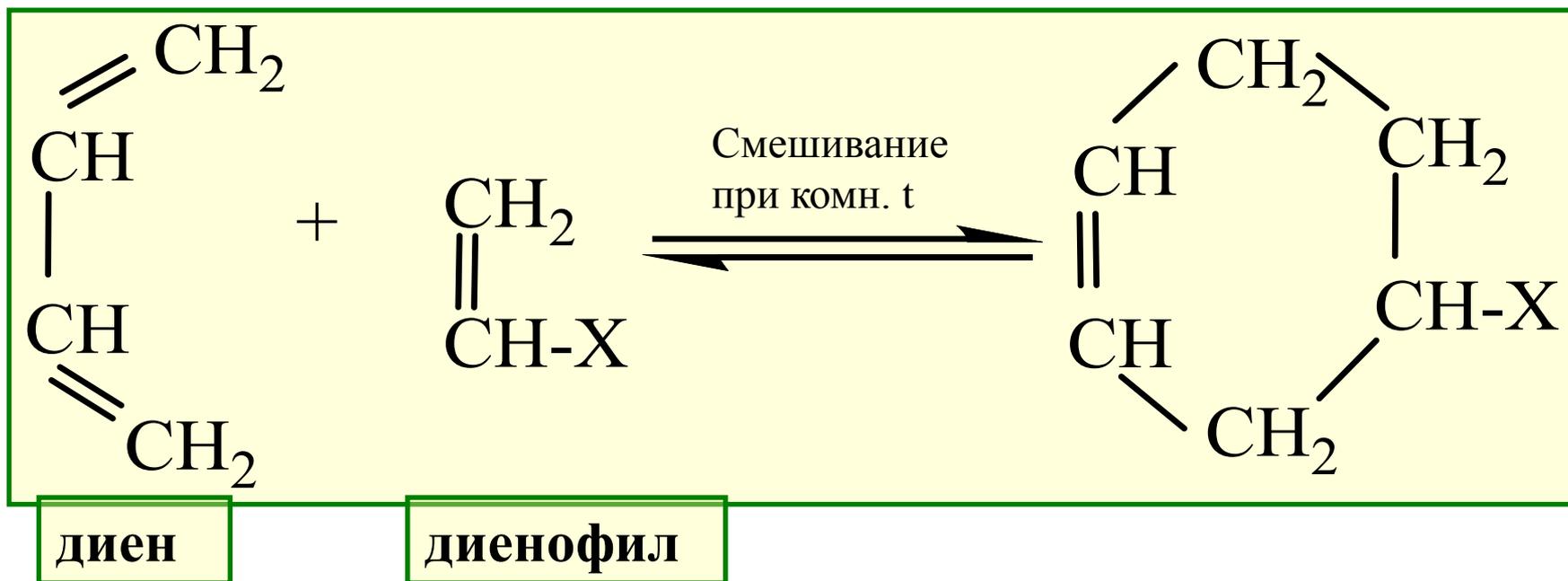
- Продукт 1,2-присоединения образуется быстрее, поэтому преобладает при низкой температуре.

Кинетический контроль реакции!

- Продукт 1,4-присоединения образуется медленнее, но более устойчив, поэтому преобладает при высокой температуре.

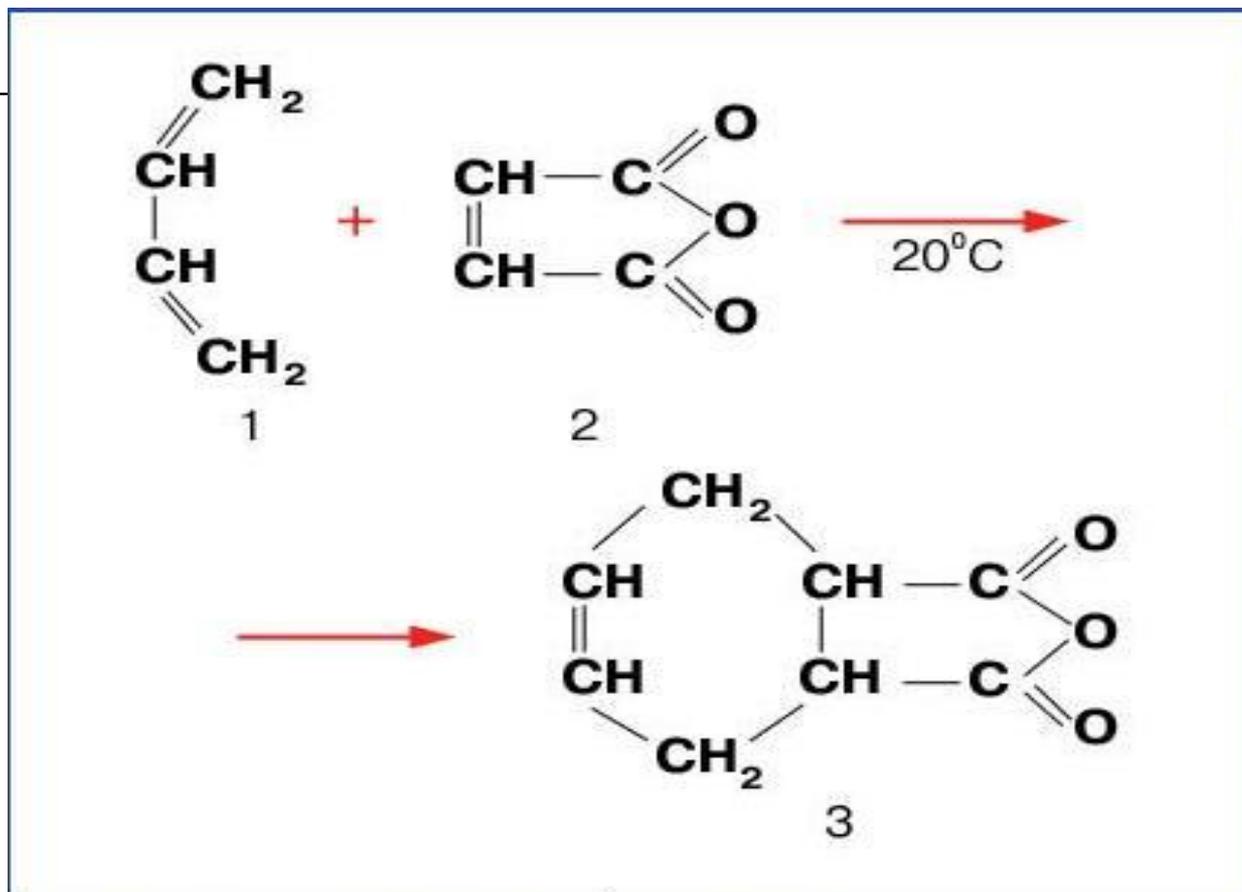
Термодинамический контроль реакции!

Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез), 1928г.



X = NO₂, CON, COOH, CN, галогены и другие электроноакцепторы

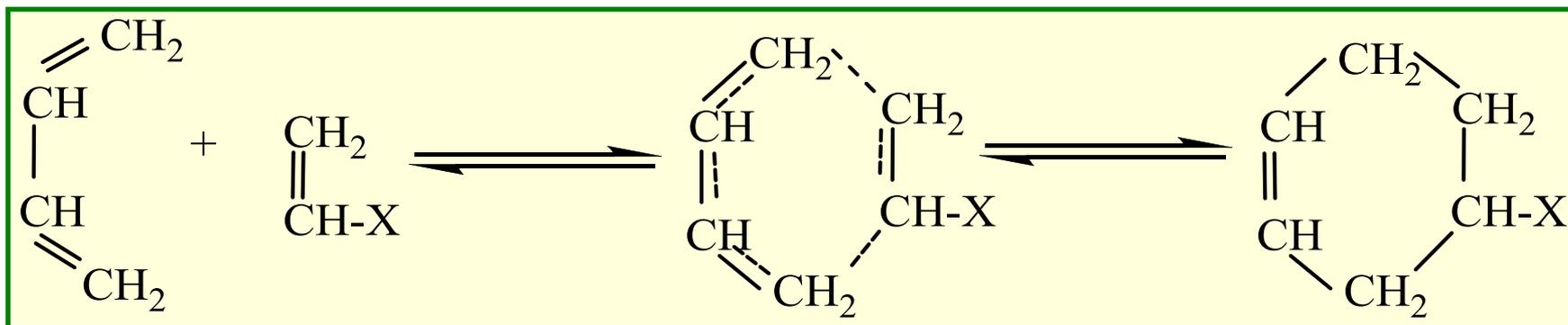
Пример диенового синтеза



Пример диенового синтеза: образование тетрагидрофталевого ангидрида (III) из бутадиена (I) и малеинового ангидрида (II).

Особенности диенового синтеза

1. Согласованный механизм реакции:



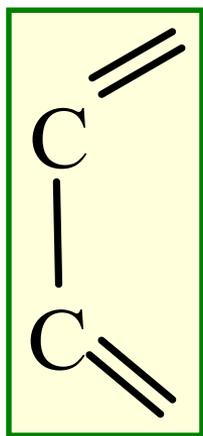
Одновременно три связи разрываются и три новых образуются.

По этой причине присоединение должно происходить согласованно по обоим концам алкадиена.

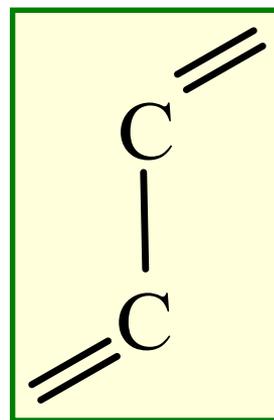
Особенности диенового синтеза

- 2. Вступающий в реакцию алкадиен должен быть в цисоидной конформации.

Цисоидная – конформация, в которой обе двойные связи направлены в одну сторону.



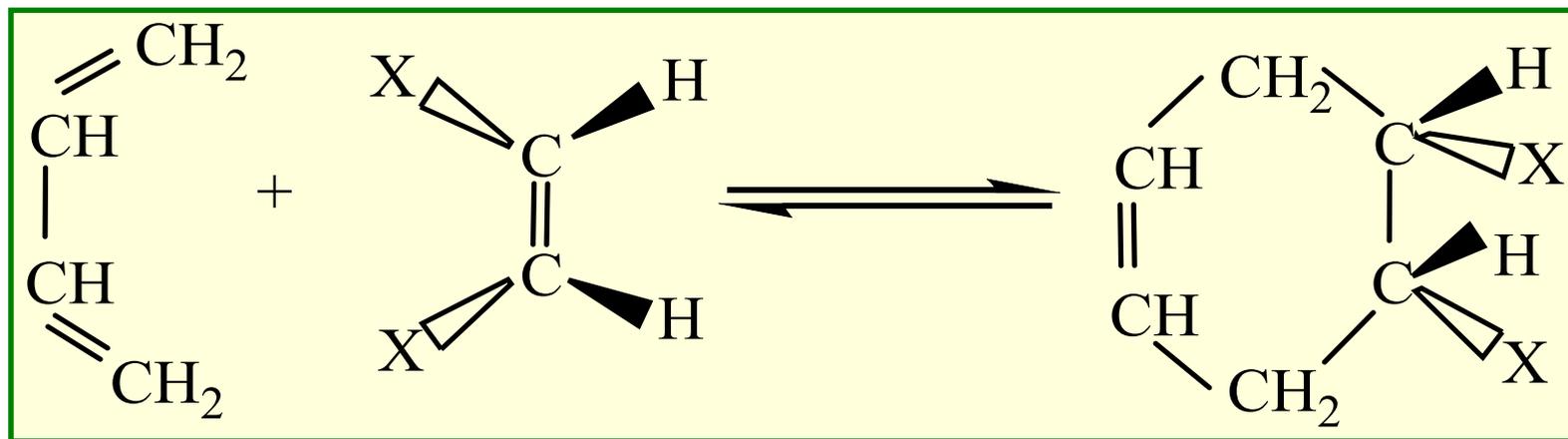
цисоидная



трансоидная

Особенности диенового синтеза

□ 3.Стереоспецифичность реакции.

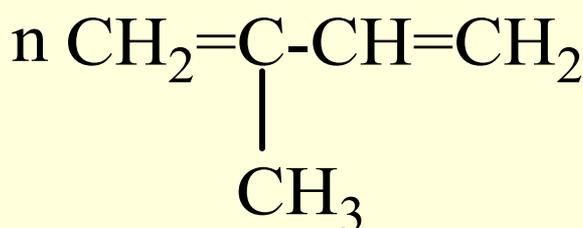


Если в реакцию вступает цис-алкен, то образуется продукт в цис-конфигурации.

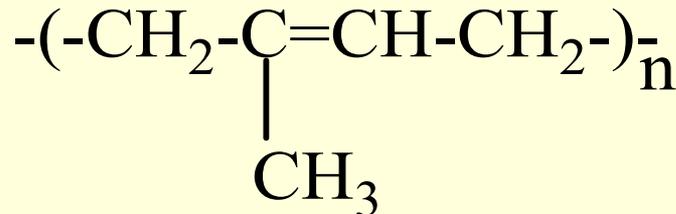
Полимеризация диенов

Особенность реакции – идет преимущественно как 1,4-присоединение:

Инициатор
полимеризации



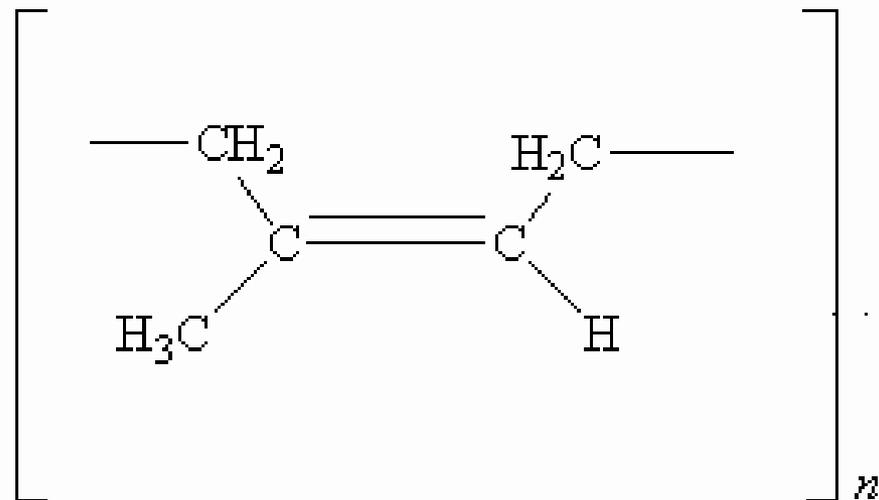
изопрен



полиизопрен

Важный промышленный процесс, позволяющий получать не только полиизопрен, но и другие каучуки!

Природный каучук



Цис-полиизопрен

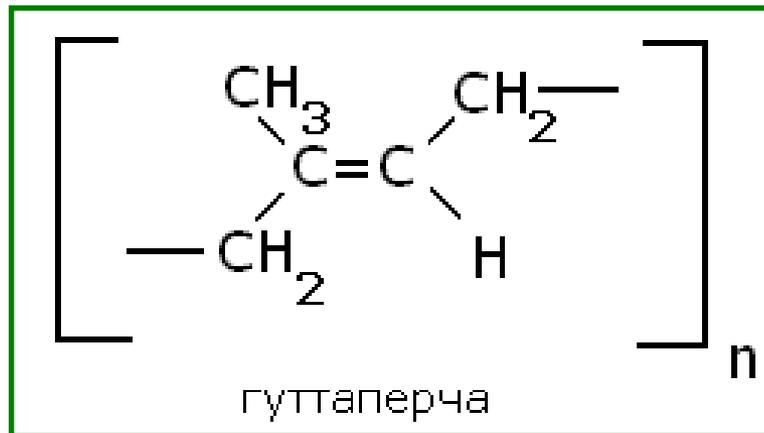
Первооткрыватели натурального каучука - индейцы



- Добывают природный каучук из сока каучуконосов – гевеи и некоторых одуванчиков.
- В Европе каучук появился в 18 веке.
- Англичанин Мак-Интош – изобретатель водонепроницаемой ткани.

Гуттаперча

- Добывають из кустарника рода «перча».



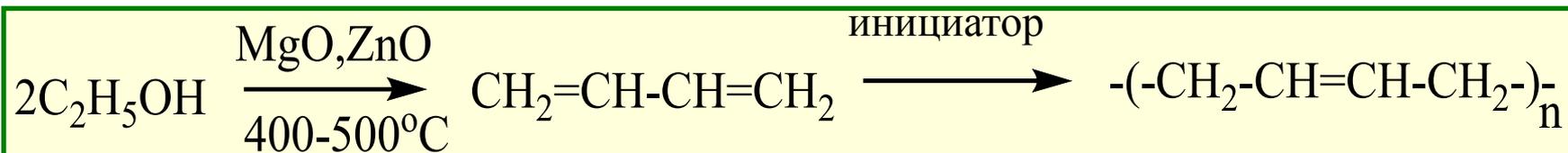
транс-полиизопрен



Источник: <http://images.yandex.ru>.

Первый синтетический каучук в России

- Впервые получен Лебедевым в 1932 году.



полибутадиен

